

# BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-501017

(43)公表日 平成9年(1997)1月28日

(51)Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	序内整理番号	F I		
H 0 1 L 21/304	3 4 1	6918-4M	H 0 1 L 21/304	3 4 1 M	
B 0 8 B 3/10		2119-3B	B 0 8 B 3/10	Z	
C 0 2 F 1/32		9342-4D	C 0 2 F 1/32		
1/72	1 0 1	9342-4D	1/72	1 0 1	
1/78		9342-4D	1/78		
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号 特願平7-504711  
 (86)(22)出願日 平成6年(1994)7月15日  
 (85)翻訳文提出日 平成8年(1996)1月16日  
 (86)国際出願番号 PCT/US94/07898  
 (87)国際公開番号 WO95/02895  
 (87)国際公開日 平成7年(1995)1月26日  
 (31)優先権主張番号 08/092, 523  
 (32)優先日 1993年7月16日  
 (33)優先権主張国 米国 (US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), AU, CA, CN, J P, K R, V N

(71)出願人 レガシー システムズ インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 テキサス州 75080 リチャードソン ケンブリッジ ロード 421  
 (72)発明者 マシューズ ロバート ロジャー  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94803 リッチモンド コーチ ドライブ 5394  
 (74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外1名)

(54)【発明の名称】 半導体ウェーハを流体中で処理する方法および装置

## (57)【要約】

半導体ウェーハから有機物質を除去する方法を提供する。この方法は、周囲以下の脱イオン水を用いることを含み、オゾンがこの水中に吸収させる。オゾン含有水は、ウェーハ上に流れ、オゾンは、ウェーハからの有機物質を不溶性ガスに酸化する。オゾン含有水は、その場で、オゾンを、ウェーハおよび周囲以下の脱イオン水を含むタンク中に拡散させることにより製造することができる。また、半導体ウェーハ(14)を流体で処理するためのタンク(13)および、ガスを、ウェーハ処理タンク(13)中の流体中に直接拡散させるためのガスディフューザー(4)を提供する。

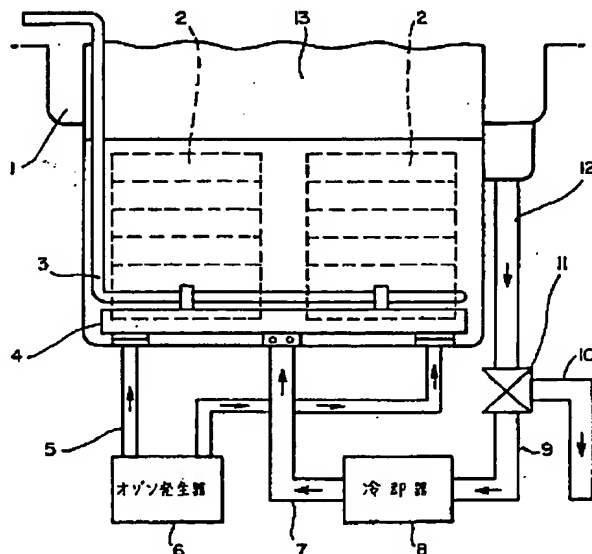


FIG. 1

## 【特許請求の範囲】

1. 有機物質を半導体ウェーハから除去するにあたり、ウェーハを、オゾンおよび水の溶液と、約1～約15℃の温度で接触させることを特徴とする、有機物質を半導体ウェーハから除去する方法。
2. 有機物質がフォトリソグレイドであることを特徴とする請求の範囲1記載の方法。
3. 温度が約5～約9℃であることを特徴とする請求の範囲1記載の方法。
4. 有機物質を半導体ウェーハから除去するにあたり：  
半導体ウェーハを、脱イオン水を含むタンク中に配置し；  
オゾンを脱イオン水中に、ウェーハからの有機物質を不溶性ガスに酸化するのに十分な時間拡散させ；  
脱イオン水を、約1～約15℃の温度に維持し；および  
ウェーハを脱イオン水ですすぐ  
ことを特徴とする、有機物質を半導体ウェーハから除去する方法。
5. さらに、不溶性ガスをタンクから排気することを特徴とする請求の範囲4記載の方法。
6. オゾンを、タンク中の各ウェーハの表面を通して均一に拡散させることを特徴とする請求の範囲4記載の方法。
7. さらに、脱イオン水ですすいだ後、ウェーハを、約65～約85℃の温度に加熱した脱イオン水ですすぐことを特徴とする請求の範囲4記載の方法。
8. オゾンを脱イオン水中に、約1～約15分間拡散させることを特徴とする請求の範囲4記載の方法。
9. ウェーハを、約1～約5分間ですすぐことを特徴とする請求の範囲8記載の方法。
10. 有機物質がフォトリソグレイドであることを特徴とする請求の範囲4記載の方法。
11. 脱イオン水が、約5～約9℃の温度であることを特徴とする請求の範囲4記載の方法。
12. 有機物質を半導体ウェーハから除去するにあたり：

半導体ウェーハを、脱イオン水を含むタンク中に配置し；

オゾン脱イオン水中に拡散させ；

オゾンの拡散と同時に、オゾンを脱イオン水中に吸収させ、吹き込む際に、オゾンを紫外線に露光して、酸素遊離基および酸素分子を形成し、これが有機物質を不溶性ガスに酸化し；

脱イオン水を、約1〜約15℃の温度に維持し；および

ウェーハを脱イオン水ですすぐ

ことを特徴とする、有機物質を半導体ウェーハから除去する方法。

13. 有機物質がフォトリソグレイであることを特徴とする請求の範囲12記載の方法。

14. 不溶性ガスをタンクから排気することを特徴とする請求の範囲12記載の方法。

15. 半導体ウェーハを流体で処理するための、複数の側面および底部を有するタンクにおいて：

流体をタンク中に供給するための、タンクに接続された手段；

少なくとも1つのウェーハをタンク内に、流体と接触させて支持する手段；

ガスをタンク中に注入するための、タンクに接続された手段；および

ガスをタンク中に拡散させて、ガスが流体中に吸収され、タンク中に配置された各ウェーハの表面に接触するようにした手段を備え、

前記拡散用の手段は、透過性部材および不透過性部材を有する複合エレメントを備え、前記透過性部材は、上部および下部を有し、透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段並びに透過性部材の外周とオープンスペースを形成する手段との間の透過性部材の上部上に位置する溝を形成する手段を備え、前記不透過性部材は、不透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段を有し、これは、透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段に対応し、透過性部材および不透過性部材が、溝が、透過性部材の上部において開いており、不透過性部材により覆われるように接合されており、複合エレメントが、タンクの底部に接続された透過性部材の下部に位置する

ことを特徴とする、半導体ウェーハを流体で処理するためのタンク。

16. 透過性部材と不透過性部材との両方が、ポリテトラフルオロエチレンとペルフルオロアルコキシビニルエーテルとの混合物を含むことを特徴とする請求の範囲15記載のタンク。

17. タンクが、第1側および第2側を有し、タンクの第1側は、タンクの上において鉛直部を有し、タンクの底部において内方へ先細の部分有し、先細部は鉛直部より長く、タンクの第2側はタンクの上において鉛直部を有し、タンクの底部において内方へ先細の部分有し、先細部は鉛直部より短いことを特徴とする請求の範囲15記載のタンク。

18. さらに、メガソニック トランスデューサーが、タンクの第1側の内方へ先細の部分上に配置されていることを特徴とする請求の範囲17記載のタンク。

19. さらに、紫外線源が、ガスを拡散させる手段の上方のタンクの内側に配置されていることを特徴とする請求の範囲18記載のタンク。

20. ガスを注入する手段が、ガスを拡散させる手段の下に配置されて、ガスが、拡散用手段中に上方に注入されるようにしたことを特徴とする請求の範囲19記載のタンク。

21. 流体をタンク中に供給するための手段が、流体流を、第1の方向に提供し、ガスをタンク中に注入する手段が、ガスを第2の方向に、流体流に対して向流となるように提供することを特徴とする請求の範囲20記載のタンク。

22. ガスをタンク中に注入する手段が、ガスを、個別に、または1種以上の異なるガスと組み合わせて提供することを特徴とする請求の範囲15記載のタンク。

23. 半導体ウェーハの流体処理用タンクにおいて用いるガスディフューザーにおいて：

透過性部材および不透過性部材を有する複合エレメントを備え、

前記透過性部材は、上部および下部、透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段、並びに透過性部材の外周とオープンスペースを画成する手段との間の透過性部材の上部上に位置する溝を画成する手段を有し、

前記不透過性部材は、不透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する

手段を有し、これは、透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段に対応し、透過性部材および不透過性部材が、溝が、透過性部材の上部上で開いており、不透過性部材により覆われるように接合されており、複合エレメントが、タンクの底部に接続された透過性部材の下部に位置する

ことを特徴とするガスディフューザー。

24. 透過性部材と不透過性部材との両方が、ポリテトラフルオロエチレンとペルフルオロアルコキシビニルエーテルとの混合物を含むことを特徴とする請求の範囲23記載のガスディフューザー。

**【発明の詳細な説明】****半導体ウェーハを流体中で処理する方法および装置****発明の分野**

本発明は、半導体製造に関する。さらに特に、本発明は、ウェーハ製造の湿式エッチング／洗浄段階中に、ウェーハから有機物質を除去する、優れた方法に関する。本発明はまた、この方法を実施するための装置および、半導体製造中に流体中でウェーハを処理することを含む他の方法に関する。

**発明の背景**

半導体を製造するにあたり、いくつかの加工段階には、ウェーハと流体とが接触することが必要である。このような加工段階の例には、エッチング、フォトリジストストリッピングおよび拡散前洗浄(prediffusion cleaning)が含まれる。しばしば、これらの段階で用いられる化学物質は、これらが強酸、アルカリまたは揮発性溶媒を含むために、極めて有害である。

半導体ウェーハと加工流体とを接触させるのに従来用いられている装置は、中に半導体ウェーハのカセットロード(cassette load)を浸漬させる、一連のタンクまたはへこみ部分から成る。このような従来の湿式加工装置は、いくつかの困難を発生している。

第1に、ウェーハをタンクからタンクへと移動させる結果、汚染が発生し、この汚染は、製造工程で形成する微視的回路に極めて有害である。第2に、用いられる有害な化学物質および脱イオン水を、新たな溶液と定期的に交換し、タンクに、通常ピン注入、化学分配により、または脱イオン水の場合には、蓄積設備(building facilities)から導入しなければならない。一般的に、化学物質は、化学会社により製造され、半導体製造プラントに輸送される。従って、化学純度は、化学物質製造業者により用いられる水の品質、化学物質を輸送し、貯蔵するために用いられる容器および化学物質の取り扱いにより、制限される。

さらに、化学物質が老化するに従って、これは、空気またはウェーハからの不純物で汚染される。流体再生の前の最後のバッチのウェーハの処理は、新たな溶

液中での第1のバッチのウェーハの処理と同等には能率的ではない。不均一な処

理は、半導体製造における主要な懸念である。

半導体製造の若干の流体接触段階は、ウェーハ表面からの有機物質および不純物の除去を含む。例えば、集積回路の製造において、フォトレジスト被膜をケイ素ウェーハ上に、製造工程の一部として焼き付けるのが一般的である。フォトレジストまたは有機物質のこの被膜は、加工後に除去しなければならない。

一般的に、湿式フォトレジストストリップ工程は、過酸化水素またはオゾンのいずれかの酸化剤を添加した硫酸の溶液により実施する。この方法は、米国特許第4,899,767号および同第4,917,123号明細書において、CFM技術と呼ばれている。しかし、酸化剤および硫酸の溶液を用いて、半導体製造中にフォトレジストをウェーハからストリップすることには、多くの欠点がある。第1に、酸化剤として過酸化水素を用いる際の、レジストストリップ反応の副生成物が水であり、これが、浴の濃度を低下させ、これによりフォトレジストをストリップする能力が低下する。第2に、この工程は、高温、一般的には80～150℃、代表的には約130℃を超える温度で進行し、これには、溶液を収容し、循環させ、濾過するための、特別の耐熱性材料および部品が必要であり、さらに洗浄工程を実施するために、余分なエネルギーが必要である。第3に、溶液が、取り扱い、処置するのに有害であり、製造、輸送および貯蔵するのに高い費用がかかる。

さらに、加工浴中に、溶解した、および溶解していない不純物が蓄積するため、溶液を周期的に交換しなければならない。代表的に、化学物質の交換の間隔は、約8時間おきである。この化学物質が、排出配管に悪影響を与えるため、溶液を、処置前に、約90℃より低い温度に冷却しなければならない。従って、このフォトレジストストIPPING方法を用いるには、高温溶液を収容するための付加的なタンクを用いるかまたは、化学物質の交換の周期の間、加工ステーションを閉鎖することが必要であり、これによりウェーハ処理量が低下し、所有費用が増大する。

最後に、フォトレジストを除去するために硫酸溶液を用いた後に、ウェーハを高温脱イオン水ですすがなければならない。その理由は、硫酸塩残留物が、加工

中にウェーハ上で結晶し、加工欠陥の原因となるからである。

有機および金属表面汚染物を除去するのにしばしば用いられる他の方法は、「RCA洗浄」方法であり、この方法では、水酸化アンモニウム、過酸化水素および水の第1溶液、並びに、塩酸、過酸化水素および水の第2溶液が用いられる。このRCA洗浄溶液は、代表的には、別個のタンク中で混合する。ウェーハを、第1に、水酸化アンモニウム溶液により洗浄し、次にすすぎタンクに移動し、次に塩酸洗浄溶液を含むタンクに移動し、次に最終すすぎタンクに移動する。この方法は、硫酸を用いる方法と同様に、強力な化学物質を用いるという欠点を有する。さらに、タンクからタンクへとウェーハを移動する間に、ウェーハが空気に暴露され、汚染する。最後に、過酸化物の使用により、ウェーハが、高いpHの水酸化アンモニウム溶液中のアルミニウムから堆積したアルミニウム汚染物により汚染され、これは、塩酸溶液中で完全には除去することはできない。

半導体ウェーハを流体で処理するのに用いられる方法および装置を改良するために、種々の試行が行われた。現在の方法を改良するこれらの試行は、一般的には、装置の変更または加工化学物質の変更である。

流体処理中のウェーハの汚染に関する問題を解消するための1つの方法は、米国特許第4,778,532号、同第4,795,497号、同第4,899,767号および同第4,917,123号明細書に開示されている。これらの特許明細書には、密閉フルフロー方法および装置が開示されており、これにより、加工段階の間、加工流体が、ウェーハを過ぎて、ウェーハを移動するかまたはオペレーターが取り扱うことなく、逐次的かつ連続的に流れることが可能になる。しかし、これらの特許には尚、有害な化学物質を用いて、流体処理およびウェーハの洗浄を実施することが教示されている。さらに、密閉機器に必要である装置は、ウェーハ処理量において制限される。その理由は、一連のすべての工程が、同一の容器中で、高濃度溶液を用いて実施されるからである。

米国特許第4,899,767号明細書には、硫酸および酸化剤溶液を調製するための、別個の混合タンクを用いることが教示されており、この溶液は、次に、処理タンク中に移送しなければならない。別個のタンクとする理由は、過酸化水素が分解して酸素および水となることによる圧力の集積による爆発の可能性を



除去するためである。

サブミクロン システムズ インコーポレーテッド(SubMicron Systems, Inc.)に付与された米国特許第5,082,518号明細書には、半導体ウェーハを洗浄する、硫酸および酸化剤方法を改善する、別の方法が記載されている。この特許明細書において、このシステムは、ガスを、タンク中の浴中に分布させるための拡散穴を有するスパージャープレートを備えた、ガス分布システムを提供する。このように、米国特許第4,899,767号明細書のように、混合用の別のタンクを用いるのとは異なり、サブミクロンの特許は、オゾンと、硫酸を含む処理タンク中に直接分布させる装置を提供する。しかし、この拡散システムは、若干の欠点を有することが見出された。第1に、オゾン分布および水中への吸収の能率は、装置によって形成した、オゾンの大きい気泡により低下する。吸収されるオゾンの量は、硫酸と反応して、ウェーハから有機物質を除去する能力に関して重要である。さらに、米国特許第5,082,518号明細書に記載された拡散エレメントのタイプは、オゾンをタンク中に均一には分布させないと考えられている。最後に、ウェーハの洗浄工程を改善する前記の試行と同様に、有害な化学物質が必要であり、取り扱いおよび処置の問題が生じている。

有害化学物質を用いる問題を解消する試行は、Ohmi等、J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 3, 1993年3月、第804～810頁に記載されており、これには、オゾン注入超高純度水を用いて、有機不純物をケイ素ウェーハから室温で洗浄除去することが記載されている。しかし、この方法もまた、若干の欠点を有する。Ohmi等は、極めて薄い有機物質の層、即ち、リソグラフィー方法から残留した界面活性剤の層の除去方法のみを提供している。Ohmi等によって記載された方法は、合理的な時間の枠でフォトリソレジストを除去することはできない。この方法は、50 Åより薄い有機汚染層を意図し、これにおいて作用する。50～250ミルの有機汚染層において作用するには、この方法は遅すぎる。従って、有害化学物質を用いることなく、すべての厚さの有機物質を半導体ウェーハから迅速かつ能率的に除去する方法は、業界においては未だ達成されていない。

前記の問題を回避する一方、有機物質の能率的な除去を提供することができる、半導体製造中の有機物質の除去方法は、半導体工業において価値が大きい。さ

らに、複数のタンクの必要性を解消する、このような方法を実施する装置もまた、半導体工業において価値が大きい。

従って、本発明の目的は、フォトレジストまたは他の有機物質を、半導体ウェーハから除去する、有害物質を用いない方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、タンクの冷却または化学物質の交換によるアイドルステーションを必要としない方法を提供することにある。

本発明の尚他の目的は、1つより多い処理を、ウェーハを別のタンクに移動することなく実施することができる、半導体ウェーハの流体処理用のシステムを提供することにある。

本発明のこれらおよび他の目的は、以下の明細書および添付した請求の範囲を参照することにより明らかである。

#### 発明の要約

前記の目的は、有機物質を半導体ウェーハから除去するにあたり、ウェーハを、オゾンおよび水の溶液と、約1〜約15℃の温度で接触させることを特徴とする、有機物質を半導体ウェーハから除去する方法により達成される。ウェーハを、溶液と、ウェーハからの有機物質を酸化するのに十分な時間接触させるのが好ましい。

本発明の他の例において、半導体ウェーハを、脱イオン水を含むタンク中に配置し、オゾンを脱イオン水中に、ウェーハからの有機物質を酸化するのに十分な時間拡散させ、脱イオン水を、約1〜約15℃の温度に維持し、ウェーハを脱イオン水ですすぐことを含む、有機物質を除去する方法を提供する。好適例において、除去される有機物質はフォトレジストである。

本発明の他の例において、半導体ウェーハを、脱イオン水を含むタンク中に配置し、オゾンを脱イオン水中に拡散させ、同時にオゾンを脱イオン水中に吸収させ、吹き込む際にオゾンを紫外線に露光して、酸素遊離基および酸素分子を形成し、これが有機物質を不溶性ガスに酸化し、脱イオン水を、約1〜約15℃の温度に維持し、ウェーハを脱イオン水ですすぐことを含む、有機物質を半導体ウェーハから除去する方法を提供する。

さらに、本発明の目的は、半導体ウェーハを流体で処理するためのタンクであ

って、流体をタンク中に供給するための、タンクに接続された手段、少なくとも1つのウェーハをタンク内に、流体と接触させて支持する手段、ガスをタンク中に注入するための、タンクに接続された手段、およびガスをタンク中に拡散させて、ガスが流体中に吸収され、タンク中に配置された各ウェーハの表面に接触するようにした手段を備える、半導体ウェーハを流体で処理するためのタンクにより達成される。拡散用の手段は、透過性部材および不透過性部材を有する複合エレメント、上部および下部を有する透過性部材、透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段並びに透過性部材の外周とオープンスペースを形成する手段との間の透過性部材の上部上に位置する溝を形成する手段を備える。不透過性部材は、不透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段を有し、これは、透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段に対応する。透過性部材および不透過性部材を、溝が、透過性部材の上部において開いており、不透過性部材により覆われるように接合する。複合エレメントを、タンクの底部に接続された透過性部材の下部に配置する。

好適例において、タンクは、第1側および第2側を有し、タンクの第1側は、タンクの上部において鉛直部を有し、タンクの底部において内方へ先細の部分を有し、先細部は鉛直部より長く、タンクの第2側はタンクの上部において鉛直部を有し、タンクの底部において内方へ先細の部分を有し、先細部は鉛直部より短い。

さらに、本発明の目的は、本発明のガスディフューザーにより達成される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に従って、半導体ウェーハを流体で処理するための装置の側面断面図である。

図2は、本発明のタンクの前面断面図である。

図3は、本発明のガスディフューザーの好適例の、3次元分解図式図である。

#### 好適例の詳細な説明

本発明の方法は、製造工程中に、半導体ウェーハから有機物質を除去する際に、有害化学物質を用いる必要性を解消する。オゾンは、室温またはこれより高い温度で、脱イオン水にほとんど溶解しないが、驚異的なことに、本発明者等は、

周囲以下の脱イオン水溶液中にオゾンを拡散させると、有機物質、例えばフォトレジストが、他の化学物質を用いることなく、ウェーハから迅速かつ能率的に除去されることを見出した。意外なことであるが、溶液の温度を低下させることにより、溶液中のオゾン濃度を、ウェーハ上のほとんどすべての有機物質を酸化するのに十分高くすることができると考えられている。

フォトレジストの除去において、本発明の方法の結果、存在する有機物質が、不溶性ガス、例えば $\text{CO}_x$ および $\text{NO}_x$ に酸化される。これらのガスは、溶液から気泡として除去され、システムから、通常フードまたは他の排出装置中に排出される。

脱イオン水中に十分に高いオゾン濃度を得るために、代表的には、浴を、約1〜約15℃に維持する。約1℃より低いと、タンク中に氷が生じうる。これらの半導体加工タンクは、代表的には、石英製であるため、氷により、石英が破損し、ケイ素ウェーハの、加工容器中および加工容器外への移動が阻害される。さらに、水の物理状態が、液体から固体へと変化し、ガスを均一に吸収することができないため、システムが機能しない。15℃より高いと、十分な量のオゾンが脱イオン水中に吸収されず、適時の方式で半導体ウェーハ上の有機物質を除去することができない。好適例において、浴は、約5〜約9℃である。

適切な温度は、当業者に知られている任意の方法により維持することができ、この方法には、浴自体を冷却するかまたは、好ましくは、浴に、新鮮な周囲以下の脱イオン水を、連続的に供給することが含まれる。好適例において、水は、加工用化学物質として用いられ、水の全部または一部を、水が処理帯域に進入する前に、冷却器を通す。

ウェーハを、冷却オゾン含有水を含むタンク中に直接配置するかまたは、好ましくは、ウェーハを、脱イオン水を含むタンク中に配置し、オゾンタンク中に拡散させることができる。好ましくは、オゾン、ウェーハ上の有機物質をほとんどすべて酸化するのに十分な時間にわたり、周囲以下の水溶液中に拡散させる。オゾン水中に拡散させるのに必要な時間の合計は、除去される有機物質の性質および当該物質の量に依存する。水浴の特定の温度はまた、オゾンの拡散に影響する。その理由は、オゾンが水中に吸収される量は、温度に依存

し、水溶液の酸化力は、吸収されたオゾンの量に依存するからである。

一般的に、オゾンを経、脱イオン水中に、約1～約15分間拡散させる。好適例において、オゾンを経、脱イオン水中に、約5～約10分間拡散させる。他の例において、オゾンを経、水溶液中に拡散させ、紫外線源からの紫外線に露光して、酸素遊離基および酸素分子を生成し、これが、ウェーハ上の有機物質またはフォトレジストを酸化する。

水溶液中のオゾンが、有機物質を十分に酸化した後、ウェーハを、約1～約5分間、新鮮な脱イオン水ですすぐ。このすすぎ工程は、一般的に、周囲温度で実施する。本発明の好適例において、ウェーハを、2回目には、約65～約85℃に加熱した脱イオン水ですすいで、水溶性物質、例えばナトリウムおよびカリウムを、ウェーハの表面から除去する。アルカリおよびアルカリ土類金属は、フォトレジスト中の汚染物から発生する。

本発明の方法による、有機物質の除去を、任意のタイプのウェーハ浴またはウェーハ洗浄装置中で実施することができる。しかし、本発明のオゾン含有水方法は、オゾンが溶液中で各ウェーハと接触することにより、フォトレジストまたは他の有機物質を酸化することによって作動する。従って、オゾンを経、各ウェーハがオゾンに接触するように、タンク中に分散させなければならない。

レジストがウェーハから浮き上がり、化学物質中で消化（酸化）される、硫酸方法とは異なり、本発明のオゾン含有水方法は、レジストをウェーハから浮き上がらせず、オゾンを経ウェーハと接触させることによつてのみフォトレジストを酸化する。オゾンがタンク中に適切に分散しないかまたはウェーハが、ウェーハ収納容器により遮蔽される場合には、レジストは除去されない。従って、オゾンが、タンク中に、これが水に十分吸収され、処理帯域中の各ウェーハの表面と均一に接触するように、存在するのが好ましい。この方法により、有機フォトレジストが不溶性ガスに直接酸化され、浴内に粒子が蓄積する問題および濾過装置の必要性が解消する。

好適例において、本発明の方法を、図1に示す装置で実施する。加工は、フー  
ド付きの、排気した湿式ステーション中で実施し、適切なオゾン監視および接触破壊装置を定位に配置する。有機物質を除去する、レジスト付きのウェーハま

たは他のウェーハを、周囲以下の脱イオン水（1～15℃）を充填した加工タンク13中に導入する。タンクを、低流量（約0.5 g p m）カスケードモードで作動させ、加工中に、水供給管7が、冷却器8を通して延在して、冷却脱イオン水の連続的流れを提供する。次に、オゾン発生器6からのオゾンを、導管5を通して、その場のディフューザー4によりタンク中に拡散させる。レジストストリップを適時に行い、その後、オゾンを停止し、ウェーハを、連続的な高い流量の（約10～15 g p m）脱イオン水ですすぐ。排出管12を、脱イオン水回収管10に流し、新鮮な脱イオン水を、洗浄用として活用する。適時の周囲脱イオン水すすぎの後、ウェーハを随意に、高温脱イオン水ですすぐことができる。

本発明の特に好ましい例において、加工を、図2に示すタンク中で実施、これは、図3に示すガスディフューザーを含む。しかし、本発明の図1に示す装置、図2に示すタンクおよび図3に示すガスディフューザーが、本発明のオゾン含有水方法に用いるのに特に好ましいが、これらはまた、半導体ウェーハのすべての流体処理を実施するのに用いることができる。特に、ウェーハから有機物質を除去する既知の方法を、本発明の装置およびタンクにおいて用いることができる。本発明者は、本発明の装置を用いて、既知の方法を、複数のタンクを必要とせずに、能率的に実施することができることを見出した。さらに、本発明の装置は、化学物質をその場で発生する能力を提供し、化学物質の老化または、有害な化学物質の、離れた位置への移動の問題を回避する。

半導体ウェーハを流体で処理する好ましい装置は、フード付きの排気した湿式ステーションにおいて用いるためのタンクを備える。このタンクは、一般的に、流体をタンクに供給するための、タンクに接続された手段、タンク内の少なくとも1つのウェーハを流体と接触させて支持する手段、ガスをタンク中に注入するための、タンクに接続された手段およびガスをタンク中に、ガスが流体中に吸収され、タンク中に配置した各ウェーハの表面に接触するように拡散させる手段を有する。

図1は、本発明の好適例を示す。タンク13は、半導体ウェーハ処理に用いられる流体を収容する。

流体をタンク13に供給する手段は、一般的に、タンクに接続された導管であ

るが、流体の流れをタンクに供給するための、当業者に知られている任意の装置または機器を用いることができる。流体を、タンクに、例えば、ペルフルオロアルコキシビニルエーテル（PFA）管またはパイプ、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）管またはパイプ、ポリビニリデンフルオリド（PVDF）管またはパイプあるいは石英管により、供給することができる。好ましくは、PFA管またはパイプを用いる。好適例において、PFA管をタンクに、フレア付き取り付け接続部品で接続する。

図1に示す好適例において、流体を供給する手段は、タンクの底部の供給管7を通り、流体は、タンク13中に、上方に流れる。一般的に、タンクは、連続的オーバーフロー方式で作動し、従って、流体は、流体を供給する手段から上方に流れ、タンクの最上部に到達する際に、流体は、タンクからオーバーフローウェア(overflow weir)1へとオーバーフローし、新鮮な流体が、タンクの底部に導入される。流体を処理タンクに導入し、ここから除去する、この方法は、半導体製造業界において、よく知られている。

オーバーフローウェア1から、流体は、帰り管12中に供給される。三方バルブ11は、流体を管9により再循環させるかまたは流体を排出管10を通して排出させる作用を有する。

ガスをタンク中に注入する手段は、ガスを、半導体ウェーハ処理用のタンクに供給するための、業界において知られている任意のものとすることができる。ガスをディフューザーに、例えば、PFA管あるいはPTFE管またはパイプを用いて送ることができる。好ましくは、フレア付き取り付け部品を備えたPFA管系を用いて、ガスをタンク中に注入する。

図1は、ガスをタンク中に、5において注入する手段を示し、これは、タンクに、タンクの底部、ガスをタンク中に拡散させる手段の下に接続されている。導管5は、ガスをディフューザー4中に直接供給して、ガスの均一の流れをタンクに供給する。

少なくとも1つのウェーハをタンク中に、流体と接触させて支持する手段（図2に示す）は、ウェーハを、処理溶液と接触させて配置するための、業界で知られている任意の手段とすることができる。このために有用であるウェーハポート

およびカセットが、よく知られている。

好ましくは、本発明のオゾン含有水方法を、タンク中で実施する際に、ポートまたはカセットは、タンク中の各ウェーハを横切る流体流を均一にする。好適例において、ウェーハを横切る流体流の自由度を最大にするために、タンク中にウェーハを支持する、カセットを用いないシステムを用いる。好ましい支持システムは、フォーロッドエンドエフェクタ15（図2）を用いることによるものであり、これにより、ウェーハが、支持体により、2点でのみ接触することができる。図2は、端板に取り付けられた、支持体の4本のレールの端部を示す図である。接触の点は、5時および7時の位置であり、ウェーハ溝の深さは、約2mmを超えない。最も好ましい例において、ウェーハ支持システムは、ケイ素ウェーハをしっかりと支持し、ウェーハの間の間隔は均一である。

ガスを拡散させる手段は、オゾンまたは他のガスの微細な気泡をタンク中に供給し、ガスをタンク中に均一に分布させ、各ウェーハが、流体中に吸収されたガスと確実に接触するようにする、任意の手段とすることができる。好ましくは、ディフューザーにより供給される気泡は、最初には、直径が約25～約40 $\mu$ である。

ガスを拡散させる手段を用いて、任意のガス、例えば塩化水素ガス、アンモニア、フッ化水素ガス、塩素ガスまたは臭素を、流体処理用のタンク中に送ることができる。これらのガスを、個別に、あるいはオゾンと組み合わせて、または組み合わせないで、拡散手段を通して送って、加工タンク中で種々の化学現象を発生させることができる。

好ましくは、ガスを拡散させる手段は、透過性部材および不透過性部材を有する複合エレメントを備える。透過性部材は、上部および下部、透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段、並びに透過性部材の外周とオープンスペースを画成する手段との間の透過性部材の上部上に位置する溝を画成する手段を有する。不透過性部材は、不透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段を有し、これは、透過性部材の中心部にオープンスペースを画成する手段に対応する。透過性部材および不透過性部材を接合して、透過性部材の上部上の溝が、透過性部材と不透過性部材との間に位置するようにする。複合エレメントは



、好ましくは、タンクの底部に接続された透過性部材の底部に配置する。従って、複合エレメントの透過性部分は、タンクの底の方向に向き、複合エレメントの不透過性部分は、タンクの上の方向に向く。溝の開放部分は、複合エレメントの内側の2つの部材の間にある。

本発明において、ガスディフューザー4は、ディフューザー中に受けたガスを、透過性部材の孔を通して、流体溶液中に拡散させることにより作動する。ガスは、第1に、透過性部材の溝孔中に流入する。その理由は、この領域が、ガスの流れに対して、最小の耐性を有するからである。ガス圧が増加するに従って、溝中に流入したガスは、透過性部材の孔を通して、タンクの外へ拡散する。透過性部材の上の不透過性部材が、ガスが、ディフューザーの最上部から流出するのを防止するため、ガスは、ディフューザーの底および側面から流出し、下へ流れる。流体を供給する手段が、タンクの底部にある際には、ガスのこの下への流れは、流体の流れと向流となり、これにより、ガスを、タンク中に上方に流入する流体中に良好に吸収させることができる。

ディフューザーが、疎水性であって、水がガス管中に逆流し、これにより、金属が、ガス調節箱において腐食するのを防止するのが望ましい。さらに、ディフューザーは、オゾンと化学的に相溶性であり、化学的に純粋であって、カチオン、アニオンまたは粒子が、加工浴中に流入するのを防止しなければならない。

ガスディフューザーは、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とペルフルオロアルコキシビニルエーテル (PFA) との混合物製である。業界で知られている方法により混合物を調製する温度および圧力を変化させることにより、多孔質および非孔質部材の両方を形成することができる。不透過性および透過性部材は、好ましくは、約95%のPTFEおよび約5%のPFAから構成される。透過性部材および不透過性部材を、タンク中の応力下で分解しない複合部材が形成する限りは、任意の多くの方法により接合することができる。好ましくは、部材は、一緒にヒートシールし、実質的に炭素-炭素結合を用いて、部材と一緒に溶融または融解させる。

透過性部材が形成した後、部材の上部のPTFEから、溝を掘り抜く。形成したディフューザーは、直径が約25〜約40μmの大きさの、約100,000の

程度の孔を有し、これを通して、ガスが処理タンク中に透過する。ディフューザーにおいて溝を用いることにより、ガスをタンク中に、流体中に容易に吸収され、タンク中に均一に分布することができる、極めて微細な気泡として拡散させることができる。

本発明の好適例によるディフューザーを、図3に示す。不透過性部材30は、複合エレメントの上部にある。透過性部材31は、複合部材の下部にあり、これは、掘り抜いた溝32を有して、タンク中にガスを均一に分布させる。ディフューザーの好ましい方形の形状を、図3に示す。しかし、種々の形状、例えば、正方形または方形のタンク用に平行なロッドを、あるいは円形または錐形のタンク用に円形のディフューザーを用いることができる。好適例において、ディフューザーは、タンクの底面積の約4分の1である。

ディフューザーを、タンクの底部に設置し、タンクに、任意の適切な手段により取り付けることができる。好ましくは、ディフューザーを、タンクに、使用されていない末端プラグを用いて取り付ける。プラグを、第1に、ディフューザー中に挿入し、次にアセンブリ全体を、タンク中に設置する。導管5は、ガスをディフューザー中に、タンクの底部から直接供給する。これにより、ガスが、溝に進入し、次に、透過性部材の底部および側面から、均一に拡散する。

好適例のタンクを図2に示し（ラベルは、図1に対応する）さらに、ウェーハ14を、好ましい支持体15でタンク13中に保持することを示す。タンク13は、ウェーハの処理に必要な化学物質の容量を減少させるための、内方に先細の部分の有する、少なくとも2つの側を有する。側の一方は、タンクの上部に鉛直部分を有し、容器の底部に、内方に先細の部分の有し、先細の部分は、鉛直部分より長く、タンクの第2の側は、タンクの上部に鉛直部分を有し、容器の底部に、内方に先細の部分の有し、先細の部分は、鉛直部分より短い。このタンクの構造により、処理中に用いられる化学物質の容量が約27%減少し、タンク中の溶液の化学組成を迅速に交換することができる。

タンク13の構造はまた、メガソニック トランスデューサー(megasonic transducer)を用いる際に、利点を提供する。タンク13上には、溶液かきまぜ用の、1つ以上のメガソニック トランスデューサー2が載置されている。このトラン

スデューサーは、好ましくは、ガス流と垂直ないし垂直から30°傾いており、ウェーハは、メガソニックビームと平行に配向している。

好適例におけるメガソニックは、長い方の先細を有するタンクの側面上に載置されている。この反対側には、短い方の先細を有する側面がある。この先細の側は、2つの機能を達成する。第1は、メガソニックパワーが遠い壁面に反射して、トランスデューサーに戻らないことを確実にすることである。このような反射したエネルギーの結果、トランスデューサーが焼け、これにより部品の寿命が縮まる。先細の壁面を選択する第2の理由は、メガソニックパワーを、一定容量のケイ素ウェーハが加工される帯域を通し、遠い壁面に反射したビームを用いて、ケイ素ウェーハの帯域の第2の通路を形成するためである。これにより、各メガソニックパルスは、ウェーハを通る2つの通路を通して、粒子除去能率を高める。

タンク13はまた、光源3を備えて、溶液を紫外線に露光する。紫外線源は、タンクの外側に配置するかまたは、好ましくは、タンク中に埋め、ディフューザー4の上方に配置し、これは、図1および図2の3で示した通りである。紫外線を用いて、酸素遊離基および酸素分子を、本発明のオゾン含有水方法の作動中に、ウェーハ14上の有機物質を除去するための処理タンク中に直接吹き込まれたオゾンから、発生させることができる。

他の例において、タンクにふたを取り付けて、ふた中に配置された赤外線源を有するタンクを密閉する。赤外線は、処理後のウェーハの乾燥を補助するのに用いられる。赤外線源を、ふた中に配置して、ふたをしめた際に、この光源がタンク中の流体の上にあり、流体中に下を向くようにする。好適例において、赤外線を、溶媒乾燥工程と同時に用いて、ここで、適切な炭化水素溶媒を、タンク中の流体の上に導入し、ウェーハを、溶媒層を通してゆっくりと持ち上げ、これにより溶媒がウェーハから水を除去する。ウェーハ上に残るすべての溶媒を、ウェーハを、赤外線ランプを用いて、約150±30℃に加熱する工程により蒸発させ、オゾンガスを導入して、有機残存物を酸化する。ウェーハを乾燥する他の方法は、業界において知られており、本発明は、これらのいずれの方法を用いることをも意図している。

ここに記載した、半導体ウェーハを流体で処理する装置、タンクおよびディフューザーは、好ましくは、本発明のオゾン含有水方法で用いる一方、提供した構造は、また、多くの他の処理工程に有用である。提供した装置は、化学物質をその場で発生する手段を提供することにより、複数のタンクの必要性を解消し、従って若干の加工段階を、1つのタンク中で、ウェーハを移動せずに実施することができる。従って、ディフューザーを用いて、流体処理または半導体ウェーハ処理用流体の形成に必要なタンク中に、すべてのガスを導入することができる。業界で慣用されているものの1つは、種々のガスを用いる際に必要であるタンク材料によく知られている。

例えば、硫酸洗浄工程と前記したRCA洗浄工程との両方を、本発明の装置において、複数のタンクまたは別個の混合タンクを用いることなく、迅速かつ能率的に実施することができる。

硫酸方法に関して、酸は、タンク中に、ウェア中の送達管を通して進入し、従って、酸は、タンクの加工領域に進入する前に、最初に濾過に送られる。酸は、再循環ユニットから、タンクの底部を通して放出される。フォトリジストを有するウェーハを、タンクの加工領域に導入した後、オゾンをタンク中に拡散させ、その間、メガソニック トランスデューサーを作動させる。オゾンを用いる硫酸洗浄の他の形態は、オゾン ( $O_3$ ) を、レジストを有するウェーハが存在するタンク中に、ディフューザーを通して拡散させ、次に紫外線を露光する。紫外線により、酸素遊離基が発生して、この遊離基は、ケイ素ウェーハ上の有機物質と直接反応し、硫酸と反応して、フォトリジストと反応する従来のカロ (Caro) の酸を形成する酸化剤として作用する。この反応は、二周波数トランスデューサーのソニックエネルギーと同時に発生する。

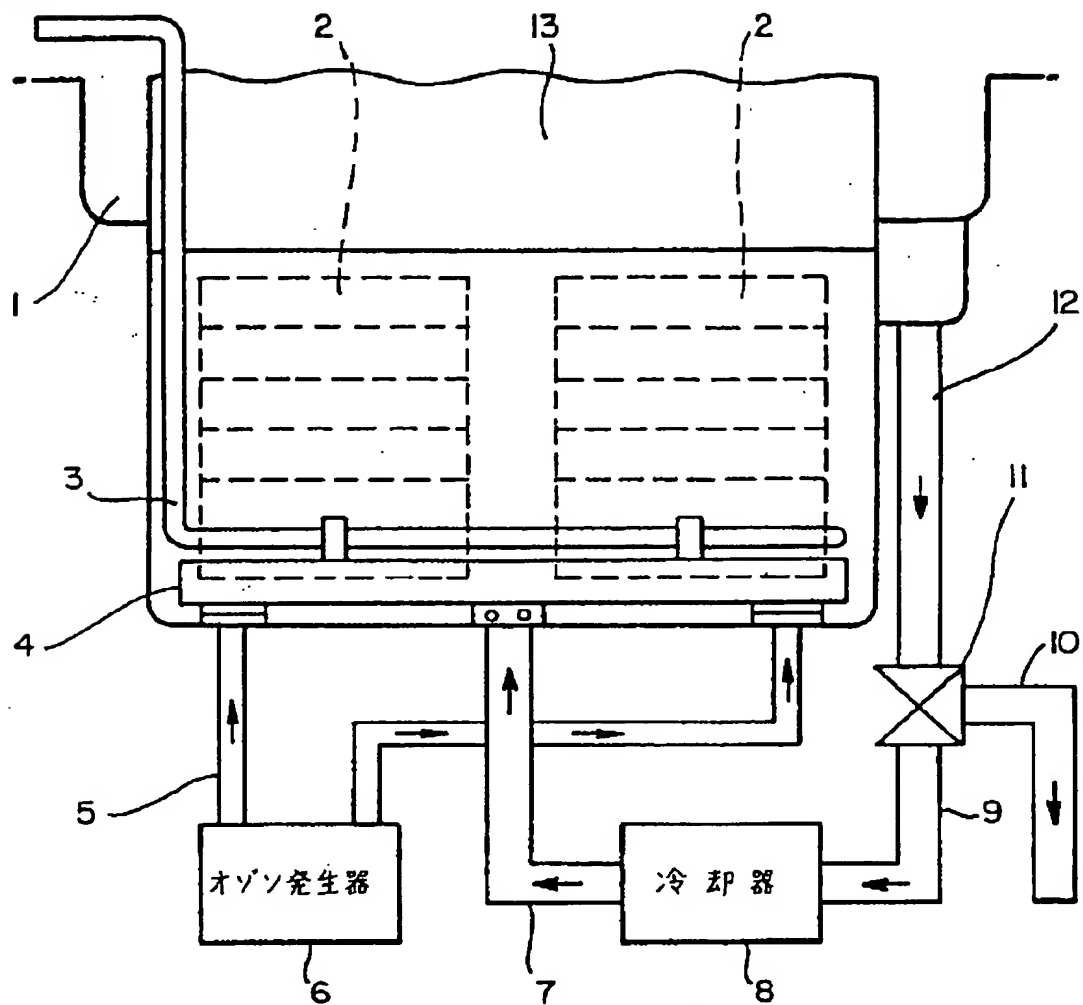
RCA洗浄に関して、タンクは、オーバーフローモードで作動する。脱イオン水は、種々の流速 (0.5、1、5および10 g p m) で連続的に落下するかまたは、タンクは、静止モードである。ウェーハを第1にすすぎ、次に、水カスケードを停止する。オゾン含有水を、タンク中に発生し、および/またはタンク中に圧送し、次に、アンモニアガス ( $NH_3$ ) をタンク中に拡散させて、SC1溶

液を生成する。随意に、オゾンと紫外線と共に用いて、酸素遊離基を発生することができる。メガソニック トランスデューサーを作動させ、二周波数モードで

作動させ、交互に焼成して、結晶の過熱を防止する。加工後、水カスケードを落下させて、SC1溶液をタンクから洗い流す（タンクの底部から）。水洗／すすぎを適時に行い、排出は、抵抗率モニターを、直列に有する。タンクおよびウェーハをすすいだ際に、水ラインを高温脱イオン水に切り換えて、加工タンク中の温度を上昇させる。タンク温度が70℃に達した際に、オーバーフローは停止し、タンクは静止モードに戻る。次に、オゾンガス、続いて塩化水素を、タンク中に拡散させ、SC2溶液を生成する。随意に、オゾンと紫外線と共に用いて、酸素遊離基を発生することができる。メガソニック トランスデューサーを作動させる。加工後、水カスケードを落下させて、タンクを洗浄し、ウェーハを、時間および抵抗率に基づいてすすぐ。最後のすすぎを、時間に基づいて、高温脱イオン水で実施する。

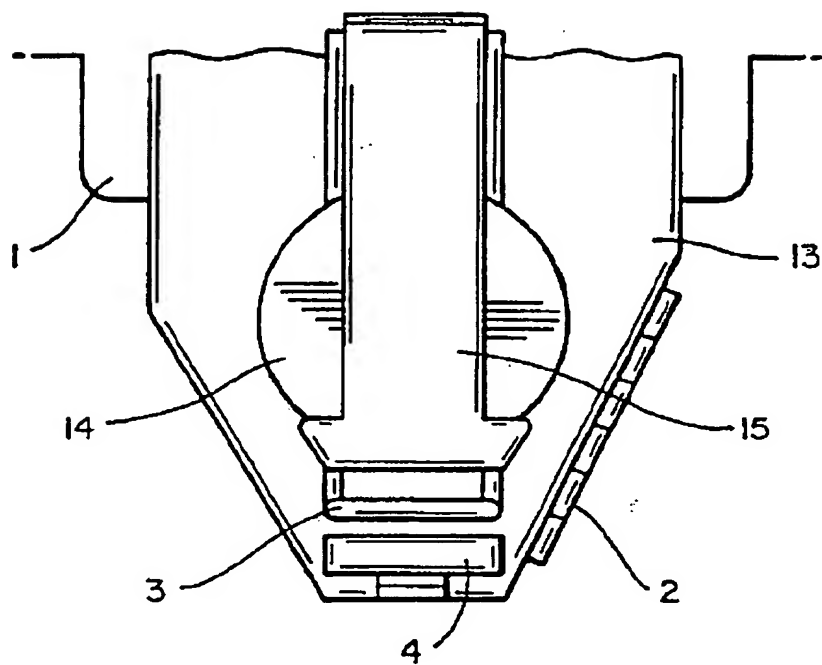
本発明の種々の修正および変更が、本発明の範囲および本意を逸脱することなく、当業者には可能であり、本発明は、本明細書に記載した例に不当に制限されないことを理解されたい。

【図1】

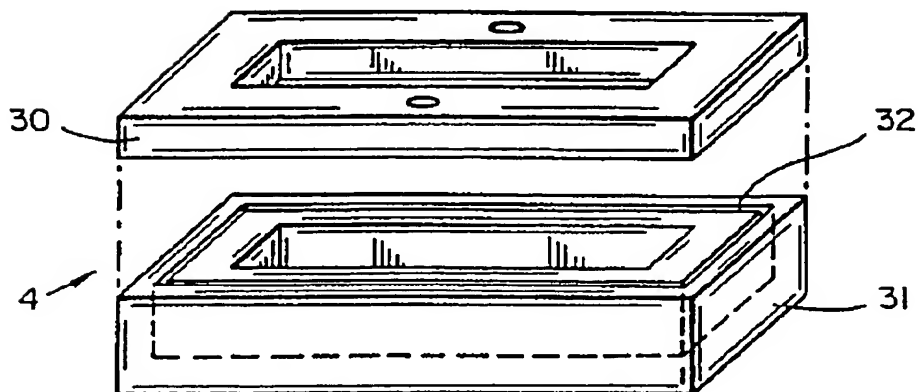


FIG\_1

【図2】

**FIG\_2**

【図3】

**FIG\_3**

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US94/07898

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(S) : H01L 21/304 US CL : 156/662, 668, 345; 134/1, 2, 37, 902; 261/122.1, 124, 126 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 156/662, 668, 345; 134/1, 2, 37, 902; 261/122.1, 124, 126 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP,A, 152268 (SUGANO) 18 June 1993. See the English Abstract.	1-3
---		-----
Y		4-14
Y	JP,A, 146616 (KASHIWASE) 20 May 1992. See the English Abstract.	4-14
Y	JP,A, 136329 (KUNII) 11 June 1991. See the English Abstract.	12-14
A	US,A 5,049,320 (WANG et al) 17 September 1991. See the entire document.	15-24
A	US,A, 4,261,933 (EWING ET AL) 14 April 1981. See the entire document.	15-24
A	US,A, 5082,518 (MOLINARO) 21 January 1992. See the	15-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" documental member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 OCTOBER 1994		Date of mailing of the international search report 02 NOV 1994
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer THI DANG Telephone No. (703) 308-1973



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 3 G 5/00  
H 0 1 L 21/306

識別記号

庁内整理番号

9352-4K  
8934-4M  
8934-4M

F I

C 2 3 G 5/00  
H 0 1 L 21/306

D  
J

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**